



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

#4

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-198011

出 願 人

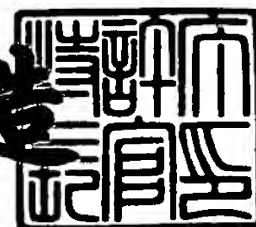
Applicant(s):

三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社

2001年 6月12日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3054805

【書類名】 特許願

【整理番号】 00329

【提出日】 平成12年 6月30日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 C08L101/00
C08K 5/5399

【発明の名称】 難燃性樹脂製磁石用組成物および難燃性樹脂製磁石

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱エンジニア
リングプラスチック株式会社技術センター内

【氏名】 浦部 宏

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱エンジニア
リングプラスチック株式会社技術センター内

【氏名】 大山 一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱エンジニア
リングプラスチック株式会社技術センター内

【氏名】 鈴木 政己

【特許出願人】

【識別番号】 594137579

【氏名又は名称】 三菱エンジニアリングプラスチック株式会社

【代表者】 福谷 秀夫

【代理人】

【識別番号】 100084320

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐々木 重光

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042273

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9600893

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 難燃性樹脂製磁石用組成物および難燃性樹脂製磁石

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性ポリアミド樹脂(A)、磁性粉(B)およびホスファゼン化合物(C)を含有することを特徴とする、難燃性樹脂製磁石用組成物。

【請求項 2】 熱可塑性ポリアミド樹脂(A)が、ポリアミド 6 である請求項 1 に記載の難燃性樹脂製磁石用組成物。

【請求項 3】 熱可塑性ポリアミド樹脂(A)が、ポリアミド 6 を 1 0 0 重量部にポリアミド 6 以外の熱可塑性樹脂(D)を 1 ～ 1 0 0 重量部含む混合物である、請求項 1 に記載の難燃性樹脂製磁石用組成物。

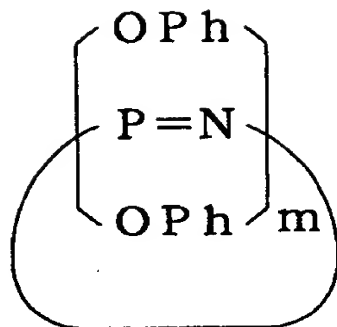
【請求項 4】 ポリアミド 6 以外の熱可塑性樹脂(D)が、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、およびスチレン系樹脂より選ばれた少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂である、請求項 3 に記載の難燃性樹脂製磁石用組成物。

【請求項 5】 磁性粉(C)が、フェライト系磁性粉および／またはアルニコ系磁性粉である、請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか一項に記載の難燃性樹脂製磁石用組成物。

【請求項 6】 磁性粉(C)の含有量が、全組成物 1 0 0 重量%に対して 5 0 重量%以上である、請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか一項に記載の難燃性樹脂製磁石用組成物。

【請求項 7】 ホスファゼン化合物(C)が、次の一般式 [I] で表される環状フェノキシホスファゼン、次の一般式 [II] で表される鎖状フェノキシホスファゼン、ならびに、上記一般式 [I] および上記一般式 [II] からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のフェノキシホスファゼンが、架橋基によって架橋されてなる架橋フェノキシホスファゼン化合物、よりなる群より選ばれた少なくとも 1 種である、請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載の難燃性樹脂製磁石用組成物。

【化1】

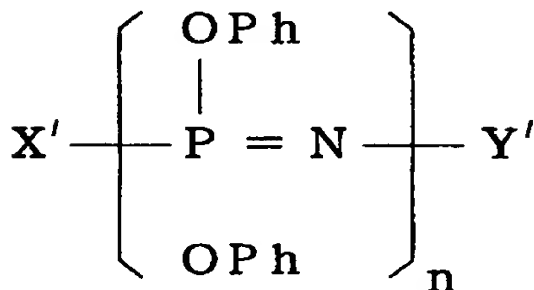


----- [I]

{一般式[I]において、mは3～25の整数、Phはフェニル基を示す。}

{一般式[I]の式中mは3～25の整数、Phはフェニル基を示す。}

【化2】



----- [II]

{一般式[II]において、X' は基-N=P(OPh)₃、または基-N=P(O)OPhを示し、Y' は基-P(OPh)₄または基-P(O)(OPh)₂、

nは3～10000の整数であり、Phは上と同じ意味である。}

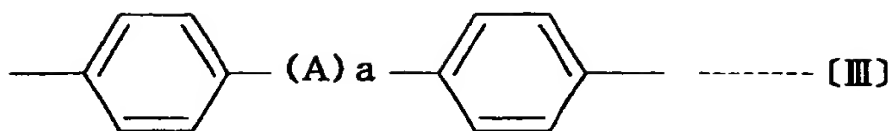
一般式[II] {一般式[II]において、式中X¹は基-N=P(OPh)₃、または基-N=P(O)OPhを示し、Y¹は基-P(OPh)₄または基-P(O)(OPh)₂を示す。nは3～10000の整数であり、Phはフェニル基を示す。

}

【請求項8】 架橋基が、フェニレン基またはビスフェニレン基である、請求項7に記載の難燃性樹脂製磁石用組成物。

【請求項9】 架橋フェノキシホスファゼン化合物における架橋基が、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、および次の一般式[III]で表されるビスフェニレン基からなる群より選ばれた少なくとも1種の架橋基である、請求項7に記載の難燃性樹脂製磁石用組成物。

【化 3】



{一般式[III]において、Aは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、または $-\text{O}-$ を示し、aは0または1である。}

{一般式[III]において、Aは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{O}-$ を示し、aは0または1を示す。}

【請求項 1 0】 架橋フェノキシホスファゼン化合物が、(a)架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した 2 個の酸素原子間に存在し、(b)フェニル基の含有割合が前記一般式 [I] で表される環状フェノキシホスファゼン、および／または、前記一般式 [II] で表される鎖状フェノキシホスファゼン中の全フェニル基の総数を基準に 5 0 ～ 9 9 . 9 % であり、かつ、ホスファゼン化合物 (C) の分子内にフリーの水酸基を有していない架橋フェノキシホスファゼン化合物である請求項 9 に記載の難燃性樹脂製磁石組成物。

【請求項 1 1】 ホスファゼン化合物 (C) の含有量が、全組成物 1 0 0 重量 % に対して 0 . 1 ～ 4 0 重量 % である、請求項 1 ないし請求項 1 0 のいずれか一項に記載の難燃性樹脂製磁石用組成物。

【請求項 1 2】 熱可塑性ポリアミド樹脂 (A)、磁性粉 (B) およびホスファゼン化合物 (C) を含有する難燃性樹脂組成物、よりなることを特徴とする樹脂製磁石。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、難燃性樹脂製磁石用組成物、およびこの組成物よりなる樹脂製磁石に関するものである。詳しくは、難燃性に優れ、磁気特性、成形性、機械的特性などにも優れた成形品が得られる難燃性樹脂製磁石用組成物、およびこの組成物よりなる樹脂製磁石に関するものである。

【 0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、熱可塑性樹脂をバインダーとして磁性粉を配合した樹脂製磁石は、成形加工性、機械的特性、磁気特性などにおいて優れているので、モーター、音響機器、OA機器、各種電気・電子部品などを中心に広く用いられている。しかし近年では、安全性向上を目的に、これらプラスチック磁石の難燃化が要求されるケースが増えてきた。

【0003】

現在、樹脂製磁石用に使用される熱可塑性樹脂としては、優れた成形性、磁気特性、機械的性質などからポリアミド6が最も広く使用されている。しかし、ポリアミド6自体は可燃性であるので、これを難燃化するには難燃剤を配合することが必要であった。従来、これら樹脂を難燃化するための難燃剤としては、臭素、塩素などのハロゲン類を含んだハロゲン系難燃剤が多く使用されてきたが、ハロゲン系難燃剤は成形加工時に腐食性のガスを発生し、成形機や金型を腐食させるばかりでなく、これらハロゲン系難燃剤が配合された成形品を廃棄し、焼却する際にダイオキシンなどの環境を汚染する物質を発生する虞れがあり、好ましくなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、かかる状況下にあつて、成形加工時に腐食性のガスを発生せず、成形機や金型を腐食させず、成形品を廃棄し焼却する際にも有害物質を発生しない、熱可塑性樹脂性磁石用組成物、および樹脂性磁石を提供することを目的として鋭意検討の結果、本発明に到達した。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明の第1発明では、熱可塑性ポリアミド樹脂(A)、磁性粉(B)およびホスファゼン化合物(C)を含有することを特徴とする、難燃性樹脂製磁石用組成物を提供する。

【0006】

また、本発明の第2発明では、熱可塑性ポリアミド樹脂(A)、磁性粉(B)および

ホスファゼン化合物(C)を含有する難燃性樹脂組成物よりなることを特徴とする、樹脂製磁石を提供する。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明につき詳細に説明する。

本発明に係る難燃性樹脂製磁石用組成物における熱可塑性ポリアミド樹脂（以下、(A)成分と記載することがある）としては、ポリアミド樹脂単独、またはポリアミド樹脂と、ポリアミド樹脂以外の他の熱可塑性樹脂（以下、(D)成分と記載することがある）とによって構成される。

【 0 0 0 8 】

本発明におけるポリアミド樹脂(A)としては、3員環以上のラクタム、重合可能なω-アミノ酸、または、二塩基酸とジアミンなどの重縮合によって得られるポリアミドを用いることができる。具体的には、ε-カプロラクタム、アミノカプロン酸、エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸、9-アミノノナン酸、α-ピロリドン、α-ピペリドンなどの重合体、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどのジアミンと、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二塩基酸、グルタル酸などのジカルボン酸と重縮合せしめて得られる重合体またはこれらの共重合体などが挙げられる。

【 0 0 0 9 】

より具体的には、例えば、ポリアミド4、6、7、8、11、12、6・6、6・9、6・10、6・11、6・12、6T、6/6、6/12、6/6T、6I/6Tなどが挙げられる。中でも好ましいのは、ポリアミド6、ポリアミド6・6、共重合ポリアミド6/66などが挙げられる。これらポリアミド樹脂は、1種でも2種以上の混合物であってもよい。

【 0 0 1 0 】

ポリアミド樹脂は、特定範囲内の重合度、すなわち相対粘度を有するものが好ましい。ポリアミドの好ましい相対粘度は、J I S K 6 8 1 0 に準拠し、9 8

%硫酸中で濃度 1 %、温度 2 5 ℃として測定した値が 1 . 8 ~ 5 . 0 の範囲のものである。相対粘度が 1 . 8 より低いと、材料強度が小さくなり、逆に 5 . 0 より高いと、流動性が低下し成形性や製品外観を損なうことがあるので好ましくない。上記範囲で特に好ましいのは、1 . 8 ~ 2 . 3 の範囲である。

【 0 0 1 1 】

本発明における磁性粉〔以下、以下(B)成分と記載することがある〕は、本発明に係る難燃性樹脂製磁石用組成物に磁性を付与するように機能するものである。(B)成分としては、磁性を有する粉末であれば特に制限はなく、フェライト系磁性粉、アルニコ系磁性粉、希土類磁性粉などが挙げられる。フェライト系磁性粉の具体例としては、バリウムフェライト系(酸化鉄、炭酸バリウム)、ストロンチウムフェライト系(酸化鉄、炭酸ストロンチウム)などが挙げられる。アルニコ系磁性粉の具体例としては、アルニコ 5 (ニッケル、アルミニウム、コバルト、銅)、アルニコ 7 (ニッケル、アルミニウム、コバルト、銅、チタン)などが挙げられる。希土類磁性粉の具体例としては、サマリウムコバルト、サマリウムコバルトのコバルト成分を銅、鉄、チタン、ジルコニウム、ナフニウム、ニオブ、タンタルなどで置換した希土類コバルト磁石、ネオジウム-鉄-ほう素磁石などが挙げられる。これら(B)成分は、1 種でも 2 種以上の混合物であってもよい。

【 0 0 1 2 】

磁性粉の平均粒径は、3 0 0 μ m 以下のものが好ましい。平均粒径 3 0 0 μ m を超えると、難燃性樹脂製磁石用組成物の流動性や、機械的強度が低下し易く好ましくない。磁性粉の平均粒径は、より好ましいのは 2 0 0 μ m 以下であり、特に好ましいのは 1 0 0 μ m 以下である。上記(B)成分は、熱可塑性樹脂に配合した際の分散性または密着性を改良するために、表面処理を施こしたものであってもよい。表面処理法としては、各種シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などによる処理方法が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

上記(B)成分の含有量は、磁性、成形性、機械的特性などの観点から、全組成物 1 0 0 重量%に対して、好ましくは 5 0 重量%以上である。磁性粉が 5 0 重量

%未満であると十分な磁性を得られ難い。(B)成分の含有量はより好ましくは、50～95重量%である。95重量%より多いと成形が困難になり、また十分な機械的強度が得られ難くなる。(B)成分の配合量の特に好ましい範囲は、65～85重量%である。

【0014】

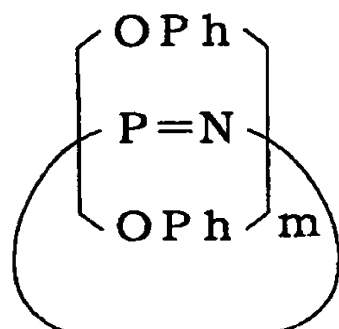
本発明におけるホスファゼン化合物（以下、(C)成分と記載することがある）は、樹脂組成物に難燃性を付与するように機能し、分子中にリンおよびチッソを含む化合物であって、分子中にハロゲン原子を含まない化合物をいうが、不純物としてごく微量のハロゲン原子を含むものを排除するものではない。(C)成分はごく微量のハロゲン原子を含むにすぎないことから、分解または燃焼する際に、ハロゲン化水素などの生物に対する有害ガスや煙を発生し難く、また、樹脂組成物から成形品を製造する際に、成形機や金型を腐蝕させることがない。

【0015】

本発明における(C)成分は、好ましくは、次の一般式[I]で表される環状フェノキシホスファゼン、次の一般式[II]で表される鎖状フェノキシホスファゼン、ならびに、上記一般式[I]および上記一般式[II]からなる群より選ばれる少なくとも一種のフェノキシホスファゼンが、架橋基によって架橋されてなる架橋フェノキシホスファゼン化合物である。

【0016】

【化4】

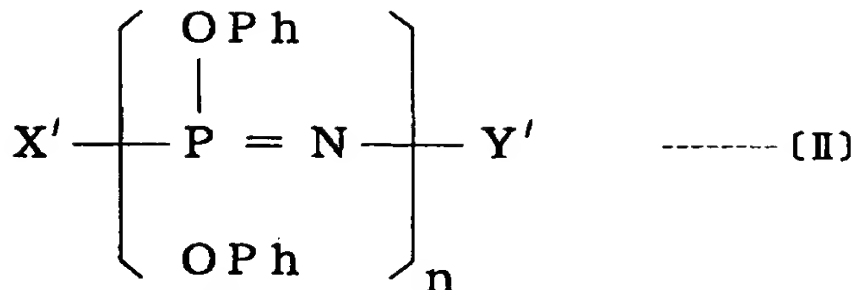


----- [I]

{一般式[I]において、mは3～25の整数、Phはフェニル基を示す。}

【0017】

【化 5】



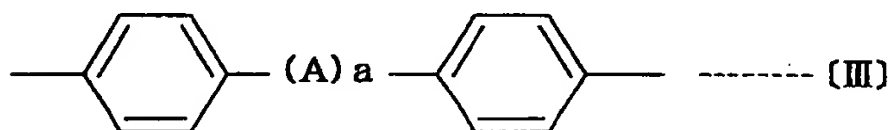
{一般式[II]において、X' は基-N=P(OPh)₃、または基-N=P(O)OPhを示し、Y' は基-P(OPh)₄ または基-P(O)(OPh)₂、nは3~10000の整数であり、Phは上と同じ意味である。}

【0018】

架橋フェノキシホスファゼン化合物における架橋基としては、好ましくは、フェニレン基およびビスフェニレン基が挙げられ、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、および次の一般式[III]で表されるビスフェニレン基からなる群より選ばれた少なくとも1種の架橋基であるのがより好ましい。

【0019】

【化 6】



{一般式[III]において、Aは-C(CH₃)₂-, -SO₂-, -S-, または-O-を示し、aは0または1である。}

【0020】

架橋フェノキシホスファゼン化合物は、(a)架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に存在し、(b)フェニル基の含有割合が前記一般式[I]で表される環状フェノキシホスファゼン、および/または、前記一般式[II]で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準にして50~99.9%であり、かつ、ホスファゼン化合物(C)の分子内にフリーの水酸基を有しない架橋フェノキシホスファゼン化合物であるのが、特に好ましい。

【0021】

上記一般式[I]で表される環状フェノキシホスファゼン化合物、上記一般式[II]で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物の具体例としては、例えば、塩化アンモニウムと五塩化リンとを、120～130℃の温度で反応させて得られるヘキサクロルシクロトリホスファゼン、オクタクロルシクロテトラホスファゼンなどの環状、および直鎖状のクロルホスファゼン混合物に、フェノキシ基および／またはアルコキシ基が置換したホスファゼン化合物、前記クロルホスファゼン混合物からヘキサクロルシクロトリホスファゼン、オクタクロルシクロテトラホスファゼン、デカクロルシクロペンタホスファゼンなどの単一物を取り出し、これらにフェノキシ基および／またはアルコキシ基が置換したフェノキシシクロトリホスファゼン、オクタフェノキシシクロテトラホスファゼン、デカフェノキシシクロペンタホスファゼン、ヘキサアルコキシシクロトリホスファゼン、オクタアルコキシテトラホスファゼン、デカアルコキシシクロペンタホスファゼンなどの環状ホスファゼン化合物を挙げることができる。

【0022】

また、上記一般式[II]で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物としては、ヘキサクロルシクロトリホスファゼンを220～250℃の温度の加熱し、開還重合させることにより得られる、 n が3～10000の範囲の整数で直鎖状のジクロルホスファゼンに、フェノキシ基および／またはアルコキシ基を置換したホスファゼン化合物を挙げることができる。

【0023】

上記一般式[III]で表される架橋ホスファゼン化合物の具体例としては、例えば、4, 4'-スルホニルジフェニレン（ビスフェノールS残基）による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン、2, 2-(4, 4'-ジフェニレン)イソプロピリデン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン、4, 4'-オキシジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン、4, 4'-チオジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン、4, 4'-ジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンなどを挙げることができる。架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基の含有量は

、上記一般式 [I] で表される環状ホスファゼン化合物、および／または、一般式 [II] で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準に 50～99.9% であり、好ましくは 70～90% である。

【0024】

上記に例示した中でも、一般式 [I] で表される環状フェノキシホスファゼン化合物においては、 m は 3～8 の整数のもの、一般式 [II] で表される直鎖状フェノキシホスファゼン化合物は、 n が 3～25 の整数のもの、一般式 [III] で表される架橋ホスファゼン化合物においては、 A が基 $-SO_2-$ 、基 $-S-$ 、または基 $-C(CH_3)_2-$ のものである。

【0025】

上記一般式 [I] で表される環状フェノキシホスファゼン化合物、および、一般式 [II] で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物は、例えば H. R. Allcock 著、"Phosphorus-Nitrogen Compounds"、Academic Press, (1972)、J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West 著、"Inorganic Polymers" Prentice-Hall International, Inc. (1992) 等に記載されている方法によって合成することができる。

【0026】

本発明に係る難燃性樹脂磁石用組成物において、(C)成分であるホスファゼン化合物の含有量は、全組成物 100 重量% に対して、0.1～40 重量% の範囲で選ぶのが好ましい。40 重量% を超えると、機械的強度が低下し易く、0.1 重量% より少ないと十分な難燃性が得ら難い。(C)成分の割合は、全組成物 100 重量% に対し、1～10 重量% がより好ましい。

【0027】

本発明に係る難燃性樹脂磁石用組成物には、ホスファゼン化合物のモールドデボジットまたはブリードアウトを抑制するために、ポリアミド樹脂にホスファゼンと相溶性に優れたポリアミド 6 以外の熱可塑性樹脂 (D) {以下、(D) と記載することがある} を 1 種類以上配合するのが好ましい。

【0028】

(D) 成分としては、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE) などのオレフィン系樹脂、一般用ポリスチレン (GPPS)、ゴム強化ポリスチレン (HIPS)、アクリロニトリル-スチレン共重合体 (AS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体 (ASS樹脂) などのスチレン系樹脂、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエチレンテレフタレート (PET) などのポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリフェニレンスルホン、ポリテトラフルオロエチレン、ノボラックフェノール樹脂、液晶樹脂などが挙げられる。

【0029】

上記 (D) 成分には、ポリアミド樹脂との相溶性を高めるために、例えば、酸変性のような処理を施すこともできる。上記 (D) 成分の中では、前記のホスファゼン化合物 (C) との相溶性の観点から、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂などが好適である。

【0030】

本発明に係る難燃性樹脂磁石用組成物には、本発明の目的・効果を損なわない範囲で、流動性、寸法安定性、耐薬品性、難燃性、熱安定性、機械的特性の向上させる目的で、各種の樹脂添加剤を配合することができる。各種の樹脂添加剤としては、滑剤、難燃剤、難燃助剤、熱安定剤、耐衝撃性改良剤、着色剤、充填剤などが挙げられる。これら添加剤は、(A) 成分を製造する任意の段階で配合することができるが、樹脂製造後の粉末または粒状物に混合し、押出機によって溶融混練する方法によるのが好ましい。

【0031】

滑剤としては、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸金属塩、シリコーンオイルなどが挙げられ、熱安定剤としては、ヒンダートフェノール、銅化合物などが挙げられる。難燃剤、難燃助剤としては、赤燐、リン酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスフィンオキシド、各種リン酸塩などのリン含有化合物類、メラミン、硫酸メラミン、リン酸メラミン、シアヌル酸メラミン、メレム、メラムなどの窒素含有化合物類、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ハイドロタルサイトなどの金属水和物類、酸化マグネシウム酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化

鉄、酸化アンチモン、酸化錫などの金属酸化物類、ホウ酸亜鉛などのホウ素含有化合物類などが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

耐衝撃性改良剤としては、オレフィン系エラストマー、シリコン系エラストマー、アクリル系エラストマー、アイオノマーが挙げられ、着色剤としては、カーボンプラック、酸化チタンなどが挙げられ、補強用充填材としては、ガラス繊維、ほう酸アルミニウムウイスキー、チタン酸カリウムウイスキー、ワラストナイト、層状珪酸塩、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、マイカ、フレカ、膨潤性マイカなどが挙げられる。

【 0 0 3 3 】

本発明に係る難燃性樹脂磁石用組成物は、各種成形法によって目的の製品を製造することができる。適用できる成形法としては、射出成形法、押出成形法、圧縮成形法、ブロー成形法、ガス注入射出成形法、トランスファー成形法、射出二色成形法、真空成形法などが挙げられる。製品の種類、形状、大きさには、上記成形法によって製造できるものであれば特に制限がない。製品は具体的には、モーター、音響機器、OA機器、各種電気・電子部品などの産業分野において使用することができるものが挙げられる。また製品の形状などに特に制限がなく、円板状、棒状、パイプ状、箱状など各種の形状が挙げられる。本発明に係る難燃性樹脂磁石用組成物は、特に、磁石としての機能を要求される各種製品を製造するのに好適である。

【 0 0 3 4 】

【実施例】

以下、本発明を合成例、実施例、比較例などに基づいて詳細に説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り、以下の記載例に限定されるものではない。

【 0 0 3 5 】

<ホスファゼン化合物の合成例>

〔合成例 1：フェノキシホスファゼン化合物の合成〕

攪拌機、温度計および還流冷却器を備えた容量 1 リットルの四つ口フラスコに、フェノール 1.30 モル (123.0 g) を入れ、テトレヒドロフラン (TH

F) 500ミリリットルを加え、攪拌して均一に溶解した。次に、液温を25℃以下として金属ナトリウム7.6gを投入し、この後1時間を要して内温を62℃まで昇温し、ナトリウムフェノレート溶液を調製した。この反応と並行して、0.5ユニットモル(58g)のジクロロホスファゼンオリゴマー(3量体59%、4量体12%、5および6量体11%、7量体3%、8量体以上15%の混合物)を含む20%クロロベンゼン溶液290gを、容量2リットルの四つ口フラスコに入れ、この中へ、25℃以下で攪拌下、上で調製したナトリウムフェノレート溶液を滴下した。滴下終了後、攪拌下71~73℃の温度範囲で、15時間反応させた。

【0036】

反応終了後、反応混合物を濃縮し、500ミリリットルのクロロベンゼンに再溶解させた後、水洗、5%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄を3回、5%硫酸による洗浄、5%重曹水による洗浄および水洗を3回、順次行い、濃縮乾固させて淡黄色のワックス状の生成物108gを得た。生成物の収率は98.5%で、生成物のGPC分析による重量平均分子量(Mw)は、ポリスチレン換算で810であり、残存塩素量は0.09%であり、リンおよびCHN元素分析法により、 $[N=P(-O-Ph)_{2.00}]$ 、の化学構造式を有する化合物であることを確認した。なお、-Phは、フェニレン基であり、以下も同じ意味である。

【0037】

[合成例2：パラフェニレンによる架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成]

容量2リットルの四つ口フラスコで、2.04モル(196g)のフェノールと2.04モル(82g)の水酸化ナトリウムとから、トルエンで共沸脱水してナトリウムフェノレートの20%トルエン溶液を約1200gを調製した。この反応と並行して、1ユニットモル(115.9g)のジクロロホスファゼンオリゴマー(合成例1で使用したものと同一組成のもの)を含む20%クロロベンゼン溶液580gを、容量2リットルの四つ口フラスコに入れ、25℃以下で攪拌下に、別途調製したハイドロキノンのジリチウム塩0.15モル(18.3g)の10%トルエン溶液を滴下した。滴下終了後、攪拌下、50℃の温度で5時間

反応させ、引続いて、先に調製したナトリウムフェノラートの20%トルエン溶液1200gを滴下し、100℃の温度で8時間反応させた。

【0038】

反応終了後、反応混合物を濃縮し、水とメタノールとの1対1（容量比）混合溶媒3リットルの中に攪拌下に投入し、希硫酸で中和し、濾過した。次いで、水とメタノールとの1対1（容量比）混合溶媒3リットルで2回洗浄し、濾過し、80℃の温度で11時間乾燥し、220gの微黄色粉末を得た。生成物の収率は99.7%で、生成物のGPC分析による重量平均分子量（Mw）は、ポリスチレン換算で1200であり、残存塩素量は0.01%であり、リンおよびCHN元素分析法により、 $[N=P(-O-Ph-O-)_{0.15}(-O-Ph)_{1.7}]$ 、の化学構造式を有する化合物であることを確認した。なお、-Ph-は、p-フェニレン基であり、以下も同じ意味である。

【0039】

[合成例3：2，2-（4，4'-ジフェニレン）イソプロピリデン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成]

容量2リットルの四つ口フラスコに、ビスフェノールA 86.7g（0.38モル）を入れ、THF 460ミリリットルを加え、攪拌して均一に溶解した。次に、液温を19℃に保持しつつ、裁断した金属リチウム3.5g（0.5グラム当量）を投入し、1時間かけて内温を61～68℃の温度範囲に維持しつつビスフェノールAのリチウム塩を調製した。

【0040】

容量2リットルの四つ口フラスコに、フェノール 215.6g（2.25モル）を入れ、トルエン 500ミリリットルを加え、攪拌下、液温を25℃に保持しつつ、裁断した金属ナトリウム 34.5g（1.5グラム当量）を投入し、4時間かけて内温を77℃まで昇温し、77～113℃の温度範囲で3時間攪拌を続け、ナトリウムフェノラートを調製した。

【0041】

容量5リットルの四つ口フラスコに、ジクロロホスファゼンオリゴマー（合成例1で使用したのと同じ組成のもの）を 313.1g（1.0モル）を入れ、

攪拌下、液温を 20℃ に保持しつつ、上で調製したビスフェノール A のリチウム塩を 1 時間かけて滴下した。次いで、攪拌下、液温を 20℃ に保持しつつ、上で調製したナトリウムフェノラートを 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、攪拌下、47℃ の温度で 13 時間反応させた。

【 0 0 4 2 】

反応終了後、反応混合物を濃縮し、2% 水酸化ナトリウム水溶液で 3 回洗浄し、濾過した。次いで、水とメタノールとの 1 対 1 (容量比) 混合溶媒 3 リットルで 3 回洗浄し、濾過した。濾液を濃縮し、さらに 80℃ で 11 時間乾燥し、白色粉末を得た。生成物の重量は 208.7 g で、生成物の収率は 86.5% で、生成物の GPC 分析による重量平均分子量 (Mw) は、ポリスチレン換算で 1190 であり、残存塩素量は 0.09% であり、リンおよび CHN 元素分析法により、 $[N=P(-O-Ph-C(CH_3)_2-Ph-O-)]_{0.25}(-O-Ph)_{1.50}]$ 、の化学構造式を有する化合物であることを確認した。

【 0 0 4 3 】

[合成例 4 : 4, 4'-スルホニルジフェニレン (ビスフェノール S 残基) による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成]

容量 1 リットルの四つ口フラスコに、1.25 モル (118.0 g) のフェノールと 0.03 モル (8.3 g) のビスフェノール S を用いて、合成例 1 における同様の手順で反応させ、淡黄色のワックス状の生成物を得た。生成物の収率は 91.5% で、生成物の GPC 分析による重量平均分子量 (Mw) は、ポリスチレン換算で 820 であり、残存塩素量は 0.01% 以下であり、リンおよび CHN 元素分析法により、 $[N=P(-O-Ph-SO_2-Ph-O-)]_{0.05}(-O-Ph)_{1.90}]$ 、の化学構造式を有する化合物であることを確認した。

【 0 0 4 4 】

【実施例】

実施例、比較例で使用した原材料は、次の表-1 に示したとおりである。

【 0 0 4 5 】

【表 1】

表-1

組成物用原材料	メーカー名、商品名、物性値など
ポリアミド6 (PA6)	三菱エンジニアリングプラスチックス社製 商品名：ノバミッド（登録商標）1007J 相対粘度=2.2
変性ポリフェニレン エーテル樹脂 (PPE)	三菱エンジニアリングプラスチックス社製 商品名：ユピエース（登録商標）PME50 酸変性ゴム含有PPE
磁性粉	バリウム-フェライト磁性粉 平均粒子径=2 μ m
ホスファゼン化合物	前記合成例1~4に示した方法で合成、環状・鎖状フェノキシホスファゼン化合物
Br系難燃剤	デカブロモジフェニルエーテル グレートレークス社製 商品名：DE83K

【0046】

[実施例1～実施例5、比較例1～比較例3]

上記表-1に記載の組成物用原材料を、表-2および表-3に記載した比率で秤量・混合し、二軸押出機（日本製鋼所社製、型式：TEX30HCT）によって、シリンダー温度を270℃として熔融混練し、樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットを、温度120℃として8時間減圧乾燥した後、射出成形機（日本製鋼所社製、型式：J75ED）によって、シリンダー設定温度270℃、金型温度80℃として、試験片を射出成形し、下記の項目について評価試験を行ない、結果を表-2および表-3に示した。

【0047】

(1) UL94：厚さ1/16" および1/32" の試験片につき、UL94の試験法(Test of Flammability of Plastic

Materials for Parts in Devices and Appliances UL-94, Fourth Edition)に準拠して垂直燃焼試験を行ない、結果を表に記載した。燃焼試験結果を、UL94の判定基準に基づきHB、「V-2」、「V-1」、「V-0」と表示した。

(2) 曲げ強度：ASTM D790に準拠して測定した。

(3) 曲げ弾性率：ASTM D790に準拠して測定した。

【0048】

【表2】

表-2

項目/番号	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
組成物用原材料 (重量%)							
PA6	22.5	25.0	12.5	22.5	22.5	22.5	22.5
PPE	5.0	—	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
磁性粉	70.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
スファゼン合成例1	5.0	5.0	5.0	—	—	—	—
スファゼン合成例2	—	—	—	5.0	—	—	—
スファゼン合成例3	—	—	—	—	5.0	—	—
スファゼン合成例4	—	—	—	—	—	5.0	2.5
ほう酸亜鉛	—	—	—	—	—	—	2.5
物性評価結果							
UL94(t=1/16")	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
UL94(t=1/32")	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1
曲げ強度 MPa	100	100	80	80	80	80	110
曲げ弾性率 GPa	7	7	9	9	9	9	13

【0049】

【表3】

表-3

項目/番号	比較例1	比較例2	比較例3
組成物用原材料 (重量%)			
PA6	30.0	20.0	22.5
磁性粉	70.0	80.0	80.0
Br系難燃剤	—	—	6.0
物性評価結果			
UL94(t=1/16")	V-2	不適合	V-0
UL94(t=1/32")	V-2	不適合	V-0
曲げ強度 MPa	110	120	120
曲げ弾性率 GPa	8	12	13

【0050】

表-2および表-3より、次のことが明らかである。

(1)本発明に係る難燃性樹脂磁石用組成物は、ポリアミド樹脂に難燃剤としてホスファゼン化合物が配合されているので、優れた難燃性を発揮する（実施例1～実施例7参照）。

(2)これに対して比較例の樹脂組成物は、ポリアミド樹脂に難燃剤を配合しないものは難燃性に劣り（比較例 1、比較例 2 参照）、ホスファゼン化合物以外の難燃剤を配合したものは（比較例 3 参照）、長時間成形した際に難燃剤のブリードアウト、モールドデポジット現象による成形金型表面の変色が認められた。

【 0 0 5 1 】

【発明の効果】

本発明は、以上詳細に説明したとおりであり、次のような特別に有利な効果を奏しその産業上の利用価値は極めて大である。

1. 本発明に係る難燃性樹脂磁石用組成物は、ハロゲン含有化合物や赤リンなどが配合されていないにも拘らず、優れた難燃性を発揮する。
2. 本発明に係る難燃性樹脂磁石用組成物は、ハロゲン含有化合物が配合されていないので、腐食性のガスを発生することがなく、成形機のシリンダー、スクリー、成形金型などを腐食するという問題がない。
3. 本発明に係る難燃性樹脂磁石用組成物は、ポリアミド樹脂にホスファゼン化合物と相溶性のある P P E とを組み合わせた場合には、難燃剤として配合されているホスファゼン化合物のブリードアウト、モールドデポジット現象などが認められない。
4. 本発明に係る樹脂製磁石は、長期間の使用でも変質せず優れた磁性を発揮する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形機を腐食し難く、ブリードアウト、モールドデポジット現象などが発生せず、難燃性、機械的物性、耐熱性に優れた樹脂製磁石が得られる難燃性樹脂製磁石用組成物および樹脂製磁石を提供すること。

【解決手段】 第 1 発明は、熱可塑性ポリアミド樹脂(A)、磁性粉(B)およびホスファゼン化合物(C)を含有する難燃性樹脂製磁石用組成物と、第 2 発明は、この難燃性樹脂製磁石用組成物よりなる樹脂製磁石を要旨とする。

【効果】 上記課題が解決される。

【選択図】 なし。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [594137579]

1. 変更年月日 1994年 8月12日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区京橋一丁目1番1号

氏 名 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社